

УДК 621.00

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КАБЕЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Г.К. Новиков, А.И. Смирнов, Л.Н. Новикова

Аннотация

В работе представлены результаты исследования электретного эффекта и электрической релаксации в полиолефиновых кабельных диэлектриках, модифицированных ионизирующими излучениями газового разряда. Показано, что процессы формирования электретов в электрическом коронном разряде могут быть описаны в рамках токово-волновой модели поляризации. Использование представлений об электрически активных центрах захвата носителей заряда в полиолефиновых диэлектриках позволяет объяснить влияние механических напряжений и процессов радиационного сшивания полиолефинов на их поляризацию в электрическом коронном разряде.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, электрический газовый разряд, полиолефины, сшивание, электропроводность, токи термостимулированной деполяризации, электреты, токово-волновая модель, корпускулярно-потенциальная модель, электрически активные центры захвата носителей заряда.

Введение

Электретные свойства полиолефиновых диэлектриков в последнее время привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования для контроля процессов радиационного сшивания полиолефиновой кабельной изоляции ионизирующими излучениями электрического газового разряда (ЭГР) [1–11]. Однако до настоящего времени малоизученными остаются вопросы, связанные с влиянием параметров ЭГР (Z – разновидность газа, p – давление, l – междуэлектродное расстояние) и свойств полимерного диэлектрика (степень радиационной сшивки, степень термической окисленности, наличие механических напряжений) на процесс поляризации электретов.

Физические модели

В работе исследовались кабельные полиолефиновые диэлектрики – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ) – в виде пленки и отрезков кабельной изоляции. Проводилось сравнение исходных немодифицированных полимеров и полимеров, подвергнутых действию предварительной модификации радиационного сшивания, термоокислительной деструкции, механических растягивающих нагрузок. Диэлектрики поляризовались в плазме ЭГР в аргоне, гелии и воздухе при разных параметрах ЭГР (разных значениях напряжения U , давления и междуэлектродного расстояния).

Измерялись значения электретной разности потенциалов U_s , спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД), степени окисления по ИК-спектрам,

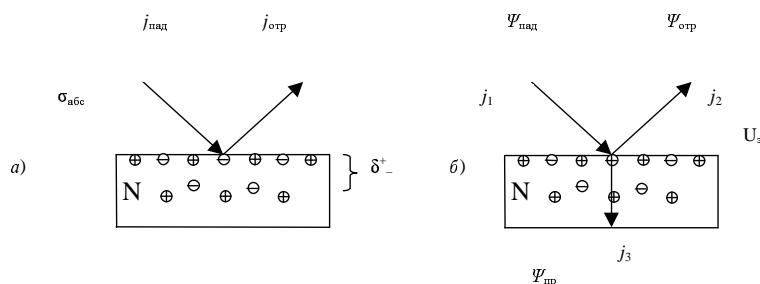


Рис. 1. Схема поляризации электретов в ЭГР: *a* – потенциально-корпускулярная модель поляризации; *б* – токово-волновая модель поляризации

степени сшивки K_{Γ} и K_{Π} (K_{Γ} – по выделению гель-фракции, K_{Π} – поляризационным способом [4]). Электретная разность потенциалов измерялась методом компенсации с вибрирующим электродом. Спектры токов ТСД измерялись способом блокированных измерительных электродов [3–6].

Необходимость проведения настоящей работы обусловлена тем, что до настоящего времени не существует единой модели поляризации полиолефиновых диэлектриков в ЭГР. Нет единой точки зрения на то, что представляют собой центры захвата носителей заряда в полиолефиновых электретах и какие параметры этих диэлектриков и ЭГР определяют процессы поляризации. Следует отметить, что многие авторы: А.Н. Губкин, Б. Гросс, Б. Сесслер и др. [3–5] – считают, что процесс поляризации полимеров объясняется простой потенциально-корпускулярной моделью. Предполагается, что центры захвата носителей заряда в полиолефинах представляют собой макроскопические дефекты (границы полимерной аморфной и кристаллической фазы, границы между органическим и неорганическим веществом и т. д.). Нет сведений о вкладе полярных химических связей в процесс электретной поляризации полиолефинов в ЭГР.

Целью настоящей работы являются уточнение на примерах поляризации модифицированных полиолефиновых диэлектриков модели поляризации полиолефиновых диэлектриков в плазме ЭГР и выявление физической природы электрически активных центров захвата носителей заряда в полиолефиновых электретах.

При описании поляризации полиолефиновых электретов в ЭГР за счет инжекции электронов и ионов газового разряда в приповерхностный слой диэлектрика могут использоваться две вероятные модели поляризации: потенциально-корпускулярная и токово-волновая модели.

Потенциально-корпускулярная модель поляризации (рис. 1, *a*), предложенная в работах Д. Таунсенда, В. Роговского, В. Дейча, А.Н. Губкина, Г. Сесслера, Б. Гросса, В.И. Попкова, Л. Потенье и др. [2–6], трактует поляризацию электретов как результат взаимодействия потока корпускул (ионов и электронов ЭГР) с поверхностью диэлектрика. Согласно этой модели движущиеся заряженные частицы ЭГР проникают в тонкий приповерхностный слой поляризуемого диэлектрика толщиной δ^+ и равномерно заполняют его, вызывая накопление абсорбционного заряда $\sigma_{абс}$ до электретного потенциала, пока не будет скомпенсирована напряженность внешнего поля E вблизи поляризуемой поверхности. В рамках потенциально-корпускулярной модели при рассмотрении процесса формирования электретной разности потенциалов U_s в ЭГР не учитываются волновые свойства частиц, процесс описывается с использованием уравнений теории газового разряда Таунсенда

и теории электризации Потенье:

$$E_k = 31.0\delta \left(1 + \frac{0.308}{\sqrt{\delta r}} \right), \quad \delta = p/p_0, \quad (1)$$

для диэлектрической частицы

$$q_m = 4\pi\epsilon_0 \left(1 + 2\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) Ea^2, \quad (2)$$

для проводящей частицы

$$q_m = 12\pi\epsilon_0 Ea^2, \quad (3)$$

где r – радиус кривизны электрода, q_m – максимальный заряд поверхности, ϵ – диэлектрическая проницаемость поляризуемого материала, a – радиус частицы; соотношение (1) – это закон Пика для начала коронирования [7]; соотношения (2), (3) – формулы Потенье для заряда диэлектрической и проводящей частиц.

Недостатком потенциально-корпускулярной модели поляризации электретов в ЭГР является то, что она не учитывает влияние плотности тока заряженных частиц j , не учитывает явления отражения и преломления, обусловленные волновой природой электронов и ионов. Модель не учитывает такие важные для электретов факторы: сечение захвата σ_j и концентрацию центров захвата носителей заряда N . Кроме того, с помощью потенциально-корпускулярной модели нельзя объяснить влияние на величину U_3 полиолефиновых электретов эффектов механической вытяжки, радиационной и термической модификации, а также влияние на величину U_3 таких параметров ЭГР, как напряжение ЭГР U , межэлектродное расстояние, давление газа и его атомный состав.

Недостатки потенциально-корпускулярной модели поляризации полиолефиновых электретов устраняются при использовании токово-волновой модели.

При построении токово-волновой модели поляризации электретов в ЭГР (рис. 1, б) предполагается, что поток заряженных частиц, ионов и электронов описывается с помощью волновой функции ψ и состоит из падающей ($\psi_{\text{пад}}$), отраженной ($\psi_{\text{отр}}$) и преломленной ($\psi_{\text{пр}}$) составляющих [1, 4, 8, 10]. Интенсивности радиации в каждой составляющей ($|\psi_i|^2 = j_i$) определяют плотность тока ионов и электронов в данной точке. Чтобы осцилляции волновой функции ψ не вызывали неоправданные осцилляции плотности тока необходимо, чтобы плоские падающая $\psi_{\text{пад}}$ и отраженная $\psi_{\text{отр}}$ волны представлялись комплексными волновыми функциями вида:

$$\psi_{\text{пад}} = A_1 e^{2\pi i(kx - \nu t)}, \quad \psi_{\text{отр}} = A_2 e^{2\pi i(-kx - \nu t)}. \quad (4)$$

Интенсивность преломленной волны ($|\psi_{\text{пр}}|^2 = j_3$) определяет плотность тока заряженных частиц j проникающих в вещество и захватывающихся на электрически активных ловушках. Частицы, захваченные на ловушки, формируют в диэлектрике электретную разность потенциалов в зависимости от плотности тока преломления $j_3 = j$, сечения захвата электронов и ионов ЭГР σ_j и плотности электрически активных центров захвата N :

$$U_3 = \sigma_j N j, \quad (5)$$

Для плотности разрядного тока ЭГР при поляризации короноэлектретов выполняется закон Таунсенда [7]

$$j = j_0 \exp(\alpha l), \quad (6)$$

где α – коэффициент ударной ионизации.

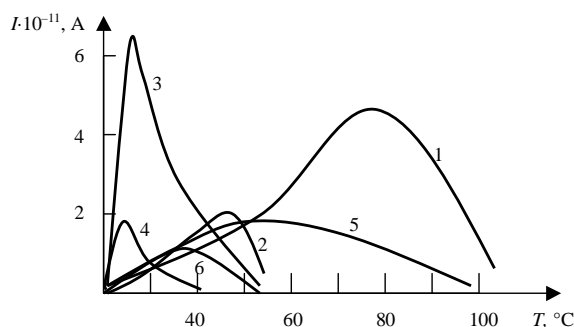


Рис. 2. Спектры токов ТСД кабельной изоляции из полиэтилена (кривые 1, 3, 5) и поливинилхлорида (кривые 2, 4, 6): 1, 2 – необлученные образцы; 3, 4 – через 1 ч после облучения ионизирующим излучением ЭГР; 5, 6 – через 120 ч после облучения ионизирующим излучением ЭГР

Экспериментами в гелии, аргоне и воздухе (при разных напряжениях, давлениях и междуэлектродных расстояниях) показано [1, 4, 8–10], что уравнения (5) и (6) хорошо описывают процесс поляризации электретов в ЭГР. Учитывается совокупное влияние параметров ЭГР (напряжение, плотность тока ЭГР, состав газа, давление, междуэлектродное расстояние) и свойств модифицированного полиолефинового диэлектрика (радиационное сшивание, термическое окисление, механические напряжения).

Уравнение (5) токово-волновой модели представляет собой закон Ома для процесса поляризации полиолефиновых электретов в плазме ЭГР. Выполнение закона Ома при электретной поляризации полиолефиновых диэлектриков в ЭГР подтверждается в самых разных поляризационных экспериментах, например, результатами измерения распределения электретного потенциала в многослойных полиолефиновых электретах [1, 3, 5].

Ионизирующие излучения ЭГР способны существенным образом изменять электрические свойства полиолефиновых диэлектриков, вызывая в них обратимую радиационную проводимость γ и необратимые процессы радиационного сшивания. Радиационная проводимость облученных полиолефинов вызывает обратимое смещение спектров токов ТСД в область низких температур (рис. 2). Радиационное ЭГР-сшивание полиолефинов приводит к снижению концентрации N полярных связей С–Н и С–СL за счет радиационного выхода Н и Сl. При радиационном сшивании формируются механические напряжения, ориентирующие диполи С–Н и С–СL в направлении, перпендикулярном j . В результате наблюдается необратимое уменьшение электретной поляризуемости полиолефинов (рис. 3). Влияние радиации на электретный эффект подтверждает справедливость токово-волновой модели поляризации. Измерения U_3 могут быть использованы в целях инструментального контроля за процессами радиационного сшивания полиолефиновой кабельной изоляции [4].

Термическое окисление вызывает необратимое увеличение поляризуемости полиолефиновых диэлектриков в ЭГР. После длительного термоотжига при 85 °С (более 400 ч) на воздухе ПЭ, ПП и ПВХ пленки приобретают характерный коричневый цвет, который согласно данным ИК-спектроскопии обусловлен необратимым увеличением концентрации N полярных С–О-связей и уменьшением концентрации неполярных С–С-связей за счет процессов окисления. Показано, что пропорционально степени окисления полиолефинов необратимо увеличивается и их поляризуемость в ЭГР [1, 8, 9]. Эти экспериментальные результаты о влия-

нии термического окисления на поляризуемость полиолефиновых диэлектриков хорошо подтверждают выполнение токовой-волновой модели поляризации.

Исследования влияния механических напряжений на величину U_3 показали, что их существование значительно снижает электретную поляризуемость полиолефиновых диэлектриков, что также подтверждает токово-волновую модель.

Полярный электрически активный центр захвата в полиолефиновых электретах обладает векторными свойствами (для полярных связей С–Н и С–Cl или С–О в полиолефинах это вектор дипольного момента связи $\vec{\mu}$). Направление $\vec{\mu}$ оказывает существенное влияние на процесс поляризации полиолефиновых электретов [8–10].

При захвате на электрически активном центре в диэлектрике заряженная частица ЭГР преобразует свою кинетическую энергию взаимодействия с диполем, например, в тепловую энергию колебания атомов или в ИК-излучение в области 3000 см^{-1} .

Энергия, поглощаемая дипольным электрически активным центром захвата при поляризации, пропорциональна скалярному произведению производной дипольного момента по нормальной координате q (переходный момент $\partial\vec{\mu}/\partial q$) на электрический вектор \vec{E} :

$$dw \approx \left(\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q} \vec{E} \right) dq. \quad (7)$$

При этом возможны три варианта поляризации электретов:

- 1) поляризация отсутствует, если дипольный момент электрически активного центра захвата равен нулю ($\vec{\mu} = 0$);
- 2) поляризация становится максимальной, когда электрический вектор \vec{E} параллелен отличному от нуля переходному моменту $\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q}$;
- 3) поляризация отсутствует, когда оба вектора \vec{E} и $\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q}$ взаимно перпендикулярны.

В обычных, неориентированных полиолефиновых полимерных пленках вероятны любые направления дипольного момента $\vec{\mu}$. По этой причине в электретах из таких пленок наблюдается некоторое среднее значение поляризации $U_{\text{ср}}$.

Механическая вытяжка полимерных пленок вызывает анизотропное ориентирование дипольных моментов $\vec{\mu}$ в направлении, параллельном плоскости вытяжки и перпендикулярном E . Из этого следует, что растяжение полиолефиновых пленок сопровождается уменьшением поляризации полиолефиновых электретов. На рис. 3 представлены результаты исследования поляризации полимерных пленок ПЭ, ПП и ПВХ до и после равномерной механической вытяжки в металлическом кольце. Видно, что равномерное всестороннее растяжение полимерных пленок вызывает уменьшение их поляризации в ЭГР, что соответствует выводам токово-волновой модели.

Известно [1, 4, 11], что радиационное сшивание полиолефиновых пленок помимо выхода радиационного H и Cl вызывает в них сильные продольные механические напряжения вплоть до образования микротрещин перпендикулярных поверхности пленок. Наблюдается одновременное радиационное уменьшение концентрации N полярных связей и ориентация $\vec{\mu}$ в направлении наименьшей поляризации. Радиационное сшивание полиолефиновых пленок сопровождается заметным уменьшением их поляризуемости в поле ЭГР (рис. 4). Этот экспериментальный результат свидетельствует о том, что полярные связи С–Н, С–Cl являются электрически активными центрами захвата носителей заряда в полиолефиновых диэлектриках.

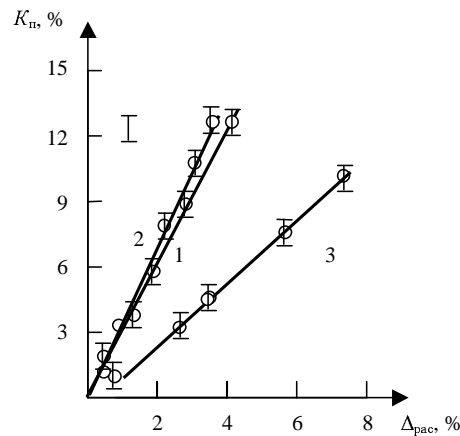


Рис. 3. Зависимость $K_n = f(\Delta_{\text{рас}})$ для: ПЭ-пленки, $h = 120$ мкм (кривая 1), ПП-пленки, $h = 10$ мкм (кривая 2) и ПВХ-пленки, $h = 120$ мкм (кривая 3)

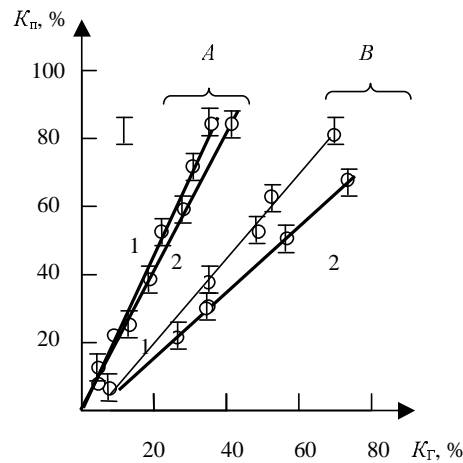


Рис. 4. Зависимость $K_n = f(K_{\Gamma})$ для A (ПЭ-пленки, $h = 120$ (кривая 1) и 1000 мкм (кривая 2)) и B (ПВХ-пленки, $h = 120$ (1) и 1000 мкм (2)), сшитые ионизирующим излучением ЭГР, $U_p = 30$ кВ

Выводы

Полученные экспериментальные результаты по влиянию параметров ЭГР и различных модификаций полиолефиновых кабельных диэлектриков на их электретные свойства позволяют сделать следующие выводы.

1. Токово-волновая модель корректно описывает процесс поляризации полиолефиновых электретов в ЭГР, для нее выполняется закон Ома, связывающий между собой значения электретной разности потенциалов U_s и плотности тока ЭГР j

$$U_s = \sigma_j N j.$$

2. Полярные С–Н, С–С связи являются электрически активными центрами захвата электронов и ионов ЭГР, от их концентрации N и ориентации дипольных моментов $\vec{\mu}$ зависит величина U_s полиолефиновых электретов.

Summary

G.K. Novikov, A.I. Smirnov, L.N. Novikova. Electrically Active Centers of Charge-Carrier Capture and Electret Effect in Modified Polyolefin Cable Dielectrics.

The paper presents the results of an investigation of electret effect and electric relaxation in polyolefin cable dielectrics modified by ionizing radiation of gas discharge. It is shown that processes of formation of electrets in electric corona discharge can be described in terms of the wave-current model of polarization. The idea about electrically active centers of charge-carrier capture in polyolefin dielectrics allows us to explain the impact of mechanical stress and radiation cross-linking of polyolefins on their polarization in electric corona discharge.

Key words: X-rays, electric gas discharge, polyolefins, cross-linking, conductivity, thermally stimulated currents, electrets, wave-current model, corpuscular-potential model, electrically active centers of charge-carrier capture.

Литература

1. Новиков Г.К. Плазменные электротехнологии модификации и контроля дефектности полиолефиновой кабельной изоляции. – Иркутск.: Изд-во ИрГТУ, 2008. – 119 с.
2. Попков В.И. Избранные труды. – М.: Наука, 1990. – 55 с.
3. Электреты / Под ред. Г. Сесслера; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
4. Пат. 2247974 Российская Федерация. Способ контроля сшивки полиэтиленовой кабельной изоляции / Г.К. Новиков, А.И. Смирнов, А.С. Жданов, Л.Н. Новикова, Г.В. Маркова, Н.Р. Швецова. – № 2003122133/28, заявл. 10.02.2004, опублик. 10.03.2005, Бюл. № 7. – 2 с.
5. Губкин А.Н. Электреты. – М.: Изд-во АН СССР, 1961.
6. Gross B., Sessler G.M., West J.E. TSC studies of carrier trapping in electron- and γ -irradiated Teflon // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47, No 3. – P. 968–975.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 734 с.
8. Новиков Г.К., Смирнов А.И. Электретный эффект в полиолефинах, сшитых рентгеновским излучением электрического газового барьерного разряда // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 11. – С. 9–13.
9. Новиков Г.К. Ультрафиолетовое излучение электрического барьерного разряда в технологии сшивания полимерной кабельной изоляции // Электричество. – 2008. – № 7. – С. 65–68.
10. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электретный эффект в полиолефинах, волновая и корпускулярная модель поляризации короноэлектретов // Электричество. – 2008. – № 12. – С. 8–11.
11. Верещагин И.П. Коронный разряд в аппаратах электронно-ионной технологии. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 160 с.

Поступила в редакцию
13.07.10

Новиков Геннадий Кириллович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «РЭ и ТС» Иркутского государственного технического университета.

E-mail: reirem@istu.irk.ru

Смирнов Александр Ильич – доктор химических наук, профессор, ректор Иркутского государственного университета.

E-mail: vahtel@istu.edu

Новикова Любовь Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии Иркутской государственной сельскохозяйственной академии.

E-mail: itvahtel@istu.edu